

SUPERATMOSPHERIC REACTION**Patent number:** JP10502691T**Publication date:** 1998-03-10**Inventor:****Applicant:****Classification:**






- international: C08F2/04; C08F2/08; C08F291/00; C08G61/08;
C08F2/04; C08F291/00; C08G61/00; (IPC1-7):
C08F2/00; C08F12/06; C08F14/00; C08F16/24;
C08F18/04; C08F20/10; C08F22/04; C08F22/30;
C08F26/02; C08F26/06; C08F290/00; C08F291/00;
C08G61/08

- european: C08F2/04; C08F2/08; C08F291/00; C08G61/08

Application number: JP19950504421T 19950707

Priority number(s): WO1995US08559 19950707; US19940272779
19940708

Also published as:

 WO9601851 (A1)
 WO9601850 (A1)
 EP0770096 (A1)
 EP0770095 (A1)
 EP0770096 (B1)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP10502691T

Abstract of corresponding document: **WO9601850**

A polymerization process produces polymers that are insoluble in a reaction mixture that was homogeneous before the polymer began to form. A dispersing agent in the polymerizing system (i.e., the reaction mixture plus the dispersing agent) allows a kinetically stable dispersion of the polymer to be formed in this polymerizing system. Also, an olefin metathesis process allows for the production of polymers, the crosslinked of existing polymers, or the decrosslinking of crosslinked polymers. Both the polymerization and metathesis processes are performed under superatmospheric conditions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502691

(43) 公表日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 2/00		7107-4 J	C 0 8 F 2/00 Z
12/06		8118-4 J	12/06
14/00		9062-4 J	14/00
16/24		9062-4 J	16/24
18/04		9062-4 J	18/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-504421	(71) 出願人	ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 スリーエム センター (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成7年(1995) 7月7日	(72) 発明者	クロウ, ロバート エス. アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成9年(1997) 1月8日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 5 / 0 8 5 5 9		
(87) 国際公開番号	W O 9 6 / 0 1 8 5 1		
(87) 国際公開日	平成8年(1996) 1月25日		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 2 7 2 , 7 7 9		
(32) 優先日	1994年7月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過圧反応

(57) 【要約】

ポリマーが形成し始める前に均質である反応混合物に不溶性であるポリマーの重合方法。この重合系（すなわち、反応混合物に分散助剤を加えたもの）において分散助剤は、前記ポリマーの動力学的に安定な分散液をこの重合系において形成させる。また、オレフィン複分解法によって、ポリマーの生成、存在するポリマーの架橋、又は架橋したポリマーの解架橋が可能となる。重合及び複分解の双方が過圧条件下で実施される。

【特許請求の範囲】

1. ポリマーを製造する方法であって、

a) 1) (A) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体、

(B) 連鎖重合により重合する少なくとも1種のモノマー、及び

(C) 有効量の少なくとも1種の重合開始剤及び触媒、
を含む均質反応混合物；及び

2) 前記少なくとも1種のモノマーから形成されるポリマーのための分散助剤；

を含む重合系を提供する工程；並びに

b) 前記少なくとも1種のモノマーを重合させて前記反応混合物に不溶性である前記ポリマーを形成させる工程であって、前記分散助剤が前記ポリマーの動力学的に安定な分散液を前記重合系において形成させる工程；

を含む方法。

2. 前記流体が二酸化炭素である請求項1記載の方法。

3. 前記流体がC₁～C₅ヒドロフルオロカーボンである請求項1記載の方法。

4. 前記ヒドロフルオロカーボンが、トリフルオロメタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、及び1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパンからなる群より選ばれる、請求項3記載の方法。

5. 前記少なくとも1種のモノマーが遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーである請求項1記載の方法。

6. 前記遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーが、(メト)ア

クリル酸、アルキル(メト)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メト)アクリレート、ポリ(メト)アクリレート、マクロマー(メト)アクリレート、及び(メト)アクリレートの窒素誘導体からなる群より選ばれる、請求項5記載の方法。

。

7. 前記遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーが、メチル置換マレオニトリ

ル、N-ビニルラクタム、カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニルエーテル、環状エチレン性不飽和無水カルボン酸、並びに置換及び未置換スチレンからなる群より選ばれる、請求項5記載の方法。

8. 前記少なくとも1種のモノマーがカチオン重合する請求項1記載の方法。

9. 前記カチオン重合性モノマーが、芳香族アルケン、共役及び非共役ポリエン、1,1-ジアルキル置換アルケン、ビニルエーテル及びスルフィド、N-ビニルアミン、並びに複素環式化合物からなる群より選ばれる、請求項8記載の方法。

10. 前記少なくとも1種のモノマーが、環の歪んだ非共役環状オレフィンである、請求項1記載の方法。

11. 前記少なくとも1種のモノマーがアニオン重合する請求項1記載の方法。

12. 前記少なくとも1種のアニオン重合性モノマーが、エポキシ、環状アミド、イソプレン、スチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、ハロゲン化ジエン、(メト)アクリレート、及びヘキサメチルシクロ(トリシロキサン)からなる群より選ばれる、請求項11記載の方法。

13. 前記少なくとも1種のモノマーが配位重合する請求項1記載の方法。

14. 前記モノマーが α -オレフィンである請求項13記載の方法。

15. 前記分散助剤が、前記少なくとも1種のモノマーが重合し始めた後に前記重合系に加えられる、請求項1記載の方法。

16. 前記分散助剤が前記少なくとも1種のモノマーと重合可能でない請求項1記載の方法。

17. 前記非重合性分散助剤が、フルオロポリマー、フッ化エーテル組成物、ポリシロキサン、少なくとも1個のブロックがフルオロポリマー又はシリコーンポリマーであるブロックコポリマー、少なくとも1種のフルオロモノマー又はシリコーンモノマーのランダムコポリマー、シリコーン又はフッ素含有グラフトコポリマーからなる群より選ばれる、請求項16記載の方法。

18. 前記分散助剤が前記少なくとも1種のモノマーと重合可能である請求項1

記載の方法。

19. 前記重合性分散助剤が、フルオロモノマー、フルオロマクロマー、シリコンモノマー、及びシリコンマクロマーからなる群より選ばれる、請求項18記載の方法。

20. 前記均質反応混合物が補助溶剤を更に含む請求項1記載の方法。

21. 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体；ポリマー；及び前記ポリマーのための分散助剤を含む動力学的に安定な分散液であって、以下の工程：

a) 1) (A) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体、

(B) 連鎖重合により重合する少なくとも1種のモノマー、及び

(C) 有効量の少なくとも1種の重合開始剤及び触媒、

を含む均質反応混合物；及び

2) 前記少なくとも1種のモノマーから形成されるポリマーのための分散助剤；

を含む重合系を提供する工程；並びに

b) 前記少なくとも1種のモノマーを重合させて前記反応混合物に不溶性である前記ポリマーを形成させる工程であって、前記分散助剤が前記ポリマーの動力学的に安定な分散液を前記重合系において形成させる工程；

を含んでなる方法に従って調製される分散液。

22. 前記流体が二酸化炭素である請求項21記載の分散液。

【発明の詳細な説明】

過圧反応

本願は、現在継続中の1994年7月8日出願された米国特許出願番号第08/272,779号の一部係続出願である。

発明の背景

発明の分野

本発明は、過圧条件 (superatmospheric conditions) のもとで実施される有機合成反応に関する。

背景情報

分散重合は、反応混合物に可溶性の少なくとも1種のモノマーの重合を伴う。モノマー、開始剤及び溶剤は、重合が起こる均質媒体を形成する。この媒体中でオリゴマー又はポリマー遊離基は、もはや反応混合物に溶解しえないほど高い分子量になるまで成長する。この時点でポリマー相は分離して粒子になる。安定剤又は分散助剤は粒子の凝集又はフロキュレーションを妨げる、すなわち、動力学的に安定な分散液が形成される。

分散重合は、出発モノマーが重合溶剤又は稀釈剤に可溶性であり、そして乳化（すなわち、モノマー含有ミセル又は液滴の形成）を必要としない観点から、乳化重合、マイクロエマルジョン (microemulsion) 重合及び懸濁重合と異なる。更に、乳化重合とは異なって、分散重合におけるポリマー成長の全速度は粒子数に依存しない。（これらの全ては、全ての物質が重合中に重合媒体に可溶性のまま残る溶液重合と異なり、またポリマー生成物が重合媒体から沈殿及

び凝集する沈殿重合とも異なる。）

分散重合は水性又は非水性媒体中で実施することができる。非水性（一般に、有機）分散重合は、稀釈したポリマー溶液の多数回の塗布に頼らずにビニル又はアクリルポリマーの薄いフィルムを提供する努力の結果として開発された。この目的は達成されたが、揮発性有機化合物 (VOCs) が継続して使用されることは、非常に問題がある。VOCに分散したポリマーをコーティングすることは、溶液重合よりも利点があるが、有機媒体自体の廃棄の問題を解消しない。

非水性稀釈剤中で実施される分散重合によって、 $80\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の直径を有する単分散粒子が生成する。反応媒体からいったん単離されたこれらの粒子は、例えば、クロマトグラフィー用充填材及び制御された分離マトリックス (controlled-release matrices) としての潜在的な用途がある。

有機稀釈剤中で実施される分散重合において、ポリマー安定剤（すなわち、分散助剤）の使用によるフロキュレーションの抑制は、立体安定化 (steric stabilization) として公知である。常用の安定剤は、一つのセグメントが重合媒体に可溶性であり、そして他のセグメントが重合媒体に不相溶性である異なるセグメントを有する。不相溶性のセグメントは分散されたポリマー粒子の表面に吸着する一方で、可溶性のセグメントは分散されたポリマー粒子の周囲に外皮を形成する。一般に、このような安定剤はブロック又はグラフトコポリマーであった。

オレフィン複分解反応は、一般に純粋のままで（すなわち、溶剤を使用せずに）実施される。複分解触媒は往々にして有機金属錯体であるために、触媒の不溶性は問題がある。このことは、複分解反応をうけるオレフィンの不完全な転化の原因となりうる。

標準温度及び圧力 (STP、 25°C 及び 1 atm) で気体である超臨界流体又は液体の反応流体 (reaction fluid) としての使用が研究されてきた。特に、液体として又は超臨界流体としての二酸化炭素が重合媒体として報告されている。溶液重合は (PCT 出願 W093/20116)、懸濁及び乳化重合 (米国特許第 5,312,882 号)、マイクロエマルジョン重合 (米国特許第 4,933,404 号) 及び沈殿重合 (米国特許第 3,471,463 号) が既に開示されている。過圧流体中での分散重合はこれまで教示又は提案されていない。

発明の要約

簡単に述べると、本発明は、

a) 1) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた STP で気体である少なくとも 1 種の流体、連鎖重合により重合する少なくとも 1 種のモノマー、及び有効量の少なくとも 1 種の重合開始剤及び触媒を含む均質反応混合物；及び

2) 前記少なくとも1種のモノマーから形成されるポリマーのための分散助剤

を含む重合系を提供する工程；並びに

b) 前記少なくとも1種のモノマーを重合させて前記反応混合物に不溶性である前記ポリマーを形成させる工程であって、前記分散助剤が前記ポリマーの動力的に安定な分散液を前記重合系において形成させる工程；

を含んでなるポリマーを製造する方法を提供する。

他の態様において、本発明は、(1) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれたSTPで気体である少なくとも1種の流体、複分解することができる少なくとも1種のモノマー、及びオレフィン複分解を促進することができる遷移金属を含む化

合物を含む組成物を提供する工程；及び(2) 遷移金属含有化合物をしてオレフィンの複分解を開始させる工程；並びに、場合に応じて(3) 複分解反応の生成物を単離する工程；を含むオレフィン複分解反応を実施する方法を提供する。

更に他の態様において、本発明は、(a) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれたSTPで気体である少なくとも1種の流体、(b) ポリマー、及び(c) 連鎖重合により重合する1種以上のモノマーから形成される前記ポリマーのための分散助剤を含む動力的に安定な分散液を提供する。

最後の態様において、本発明は、オレフィンが複分解することができるよりも高い圧力に保たれたSTPで気体である少なくとも1種の流体、及び遷移金属含有触媒、並びに任意にオレフィン複分解反応の生成物を含む組成物を提供する。

殆どのオレフィンは複分解することができるが、特定のオレフィンは複分解しにくい。例えば、嵩高い基（例えば、*t*-ブチル）を二重結合の両側に有するオレフィン（すなわち、立体障害のあるオレフィン）は、それらが複分解できるように触媒の遷移金属原子に接近しにくい。幾つかの基は、それらが結合しているオレフィンの複分解を妨げるほど嵩高い場合がある。

本発明の方法は、STPで気体である流体、特にCO₂を反応流体として使用

できるという顕著な利点を有する。二酸化炭素は無毒性且つ非汚染性であり、これらの性質は双方とも重要な長所である。このことによって、重合及び複分解法からVOCs及び有害な有機溶剤を排除できる。また、本発明の方法による生成物は、単に反応容器の圧力を下げることにより反応流体から分離することができる。このことによって、得られる生成物は残留反応流体を基本的に有しない。

他に記載がない限り、本願において以下の定義を使用する：

「ヒドロフルオロカーボン」は、加圧下で容易に液化しうる一般式： $C_aH_bF_c$ （式中、 $b + c = 2a + 2$ ）により表される気体を意味する；

「（メト）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを意味する；

「（メト）アクリル」は、アクリル及びメタクリルを意味する；

「連鎖重合」は、付加重合（遊離基、配位、アニオン及びカチオン重合を含む）、開環重合、及びオレフィン複分解重合を意味する；

「オレフィン複分解」は、プロトンの転位又は交換なくして、炭素-炭素間二重結合の開裂及び再形成の際に、遷移金属原子の周囲で起こる1種以上のオレフィンの反応を意味する（Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology（第3版）第8巻、第597～598頁（1979）も参照されたい）；及び

「モノマー」若しくは「ポリマー」又は「基」は、所望の生成物を阻害しない慣用的な置換基による置換が可能な化学種を意味する。

好ましい態様の詳細な説明

一般に、重合又は反応温度は、 -78°C ～ 400°C 、好ましくは 0°C ～ 300°C 、最も好ましくは 15°C ～ 150°C であることができ、圧力は、 102kPa ～ 690MPa （約 $0.15\sim100,000\text{psig}$ ）、好ましくは 102kPa ～ 400MPa （約 $0.15\sim60,000\text{psig}$ ）、より好ましくは 102kPa ～ 140MPa （約 $0.15\sim20,000\text{psig}$ ）、最も好ましくは 790kPa ～ 100MPa （約 $100\sim15,000\text{psig}$ ）である。これらの広い範囲内に含まれる特定の範囲が種々の反応媒体に対して有効であろう。温度及び圧力が変わると

得られる生成物の特性に影響が及ぼされるので、当業者は所定の系に対する条件をどのように最適化するか認識するであろう。反応条件が非常に極端であるため

に、反応は一般に高圧反応器内で実施されるが、他の装置は反応条件の個々の組に依存して有用であることができる。

本発明の反応は、一般に、セル内容物の観察のための高圧窓（例えば、サファイア）及び過圧条件下で種々の材料を添加するための追加の圧力操作装置が装着されていてもよい攪拌式ステンレススチール反応器内で実施される。この反応器は、回分式、半回分式（例えば、核形成段階と成長段階が別々）、又は連続式で作動することができる。この反応器は、発熱体及び／又は冷却体を装着することができる。所望であれば、温度は、任意にマイクロプロセッサにより制御可能な温度調節器に接続できる熱電対型装置により監視できる。この反応器はマイクロプロセッサプロセス制御装置を装着することもできる。所望であれば、この反応器は、圧力を開放するため又は場合に応じて霧状生成物を反応器から排出するための通気装置を装着することもできる。生成物を他の位置に移動させるための出口管を取り付けることができる。

簡明さのために、本発明の分散重合を最初に説明し、次いで本発明のオレフィン複分解反応を完全に説明する。

A. 分散重合

本発明の分散重合は、反応混合物（すなわち、流体、モノマー、及び有効量の開始剤又は触媒）が均質であるいかなる温度及び圧力でも実施できる。この条件は、重合開始時に反応混合物が均質であるように調節することができる。このことは、重合開始前に出発原料の溶解性を高めるために、最初に装入した出発原料を加熱すること及び／又は反応圧力を増加させることを含むことができる。典型

的な重合温度は、 -78°C ～ 250°C 、好ましくは 15°C ～ 200°C である。

遊離基重合は往々にして熱的に開始される。本発明の方法が、熱的に開始される重合を伴う場合には、反応流体、モノマー及び有効量の開始剤は、開始剤の事実上の分解温度よりも低い温度において溶液中に存在しなくてはならない。この反応は光開始することもでき、その場合には温度制限は適用されない。

S T Pにおいて気体であるが、高圧（過圧）下で液体又は超臨界流体に状態変化しうるいかなる物質も本発明の方法における反応流体として使用できる。反応

流体は、排出又は放出された場合に大気を汚染せず、且つ、人間、動物及び植物に対して有毒でないものであることが好ましい。好ましい流体には、 CO_2 、STPで気体であるヒドロフルオロカーボン (HFCs) 及びペルフルオロカーボン (例えば、ペルフルオロプロパン及びペルフルオロシクロブタン)、STPで気体である炭化水素、多原子気体 (polyatomic gases)、希ガス、及びこれらの混合物が含まれる。有用な多原子気体には、 SF_6 、 NH_3 、 N_2O 及び CO が含まれる。最も好ましい反応流体には、 CO_2 、 HFCs 、ペルフルオロカーボン、及びこれらの混合物が含まれる。有用な HFCs の例には、多くの小さな有機化合物に対して優れた溶剤であることが公知のもの、特に1~5個の炭素原子を含む HFCs が含まれる。特定の例には、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、トリフルオロメタン、及び1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパンが含まれる。前記の2種以上の相溶性混合物も反応流体として有用である。

連鎖重合により重合するモノマーは本発明の方法において有用でありうる。これらの中で好ましいものは、重合前に反応流体に可溶

性であるよう調製された遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーである。これらには、限定するわけではないが、(メト) アクリル酸及びその誘導体が含まれる。誘導体の一つのこのようなカテゴリーはアルキル (メト) アクリレート、すなわち、(メト) アクリル酸のアルキルエステルである。殆どいかなるアルキル基もエステル部分中に含めることができ、好ましいアルキル基は1~20個の炭素原子を含む。この基は、直鎖、分枝鎖、又は環状であることができる。有用なアルキル (メト) アクリレートの例には、ヘキシル (メト) アクリレート、イソオクチルアクリレート (IOA)、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニル (メト) アクリレート、イソボルニル (メト) アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、デシル (メト) アクリレート、ドデシル (メト) アクリレート、メチル (メト) アクリレート、エチル (メト) アクリレート、*n*-プロピル (メト) アクリレート、*n*-ブチル (メト) アクリレート、*n*-オクチル (メト) アクリレート、イソブチル (メト) アクリレート、シクロヘキシル (メト) アクリレ

ート、オクタデシル（メト）アクリレート、及びトープチル（メト）アクリレートが含まれる。

アルキルエステルに加え、他の有用な（メト）アクリル酸誘導体には、（1）ヒドロキシアルキル（メト）アクリレート、すなわち、多価アルキルアルコール（例えば、1，2-エタンジオール、1，2-プロパンジオール及び1，3-プロパンジオール）、種々のブチルジオール、種々のヘキサジオール、グリセロール及び他のアルキルトリオールの（メト）アクリル酸モノエステル；（2）ポリ（メト）アクリレート、例えば、1，4-ブタンジオールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、グリセロールジ-又はトリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレ

ート、及び同族のジ-及びトリ-（メト）アクリレート；（3）多量体（メト）アクリレート、例えば（メト）アクリレート末端スチレンオリゴマー及び（メト）アクリレート末端ポリエーテル、後者はPCT 出願W084/03837号により詳細に記載されている；及び（4）（メト）アクリレートの窒素誘導体、例えば（メト）アクリロニトリル、（メト）アクリルアミド、N-置換（メト）アクリルアミド、N，N-二置換（メト）アクリルアミド（1個以上のヘテロ原子を含む複素環式5及び6員環）が含まれる。

他の有用な遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーには、メチル置換マレオニトリル；エチレン及びプロピレン；N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピリドン及びN-ビニルカプロラクタム；カルボン酸ビニルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルデカノエート、ビニルペンタノエート、及びC₁～C₂₀分枝状又は直鎖状の置換又は未置換カルボン酸の同族のビニルエステル；ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、及び同族のハロゲン化された種；ビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル及び同族の化合物並びにそれらのハロゲン化誘導体；環状エチレン性不飽和カルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸；並びに未置換及び環置換スチレン、例えばスチレン、 α -メチ

ルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが含まれる。

連鎖重合により進行するカチオン重合は、例えば、" Cationic Polymerization, " VEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第2巻、第729~814頁、H. F. Mark等により編集、Wiley-Interscience, New York (1985) 及びG. Odianによる Principles o

f polymerization, 第3版、第358~398頁、Wiley-Interscience, New York (1991) に記載されている。本発明において使用することができるカチオン重合するモノマーには、

(A) 芳香族アルケン、例えば、(1) スチレン、 α -メチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、1-フェニルプロペン及び環置換された類似体（特に、これらの種の重合に対する反応性を高めることができる電子供与性環置換基 (electron-donating ring substituents) を有するもの）のような芳香環に隣接する環外炭素-炭素二重結合を有する化合物、並びに (2) インデン、アセナフチレン及び2-アルケニルフランのような他の芳香族アルケン種；

(B) シクロペンタジエン、イソプレン及びブタジエンのような鎖状又は環状の共役ジエン又はトリエン；

(C) 2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエン及び同族の二環式化合物のような鎖状ジエンを含む非共役ジエン及びポリエン；

(D) イソブチレンのような直鎖アルケンを含む1, 1-ジアルキル置換アルケン、並びに、例えば β -ピネン、種々の2-メテノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、メチレンシクロペンタン、及びメチレンシクロブタンを含む、置換基が脂環式環を構成するアルケン（いわゆるメチレンシクロ化合物）；

(E) 一般式： $\text{CH}_2=\text{CHGR}^1$ （式中、Gは酸素又は硫黄であり、 R^1 は (1) 1~約20個の炭素原子を有する分枝状若しくは線状アルキル基、又は (2) 式： $R^2-\text{Ar}$ （式中、 R^2 は1~約20個の炭素原子を有する線状又は分枝状アルキル基であり、そしてArは6~約20個の炭素原子を有する芳香族基、ハロ置換アルキル又はアラルキル基、1, 2-ジメトキシエチレン、2, 3-ジヒドロフラン、2-メチレンテトラヒドロフラン、及びこれらの混合物

である) である) により表されるビニルエーテル及びビニルスルフィド;

(F) 一般式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{R}^3)_2$ (式中、各 R^3 は独立に H 又は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する分枝状若しくは線状アルキル基であるか、又は双方の R^3 基が共に芳香環を構成する) により表される N-ビニルアミン、例えば N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロール、及び N-ビニルベンゾピロール; 並びに

(G) 複素環式化合物 (すなわち、1 個以上の酸素、硫黄、窒素又はリン原子を含むもの)、例えばエポキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、 ϵ -カプロラク톤のようなラクトン、N-ヒューブチルアジリジン、アゼチジン、ラクタム、テトラヒドロチオフェン、置換チオエポキシド及びチオシクロブタン、リン酸の環状エステル、2-アルコキシ 1, 3, 2-ジオキサホスホラン、及びこれらの混合物;

が含まれる。

環の歪んだ非共役環状オレフィン (すなわち、開環複分解重合性 (ring opening metathesis polymerizable) 又は「ROMP」組成物) は、本発明の方法におけるモノマーとしても有用である。これらの環の歪んだ非共役環状オレフィンがうける環状オレフィン複分解は以下のように要約することができる:



(式中、



は非共役環状オレフィンモノマーであり、そして



は、それを生成するモノマーと同じ不飽和度を有する開環した重合単位であって

、 n は5～50,000である)。

本発明において有用な環の歪んだ非共役環状オレフィン、引用によりここに含めることにする米国特許第5,296,566号に開示されているものであって、単環式モノー及びジオレフィン並びに多環式モノー及びジオレフィンが含まれる。これらの環状オレフィンは、4個以下の飽和又は不飽和ヒドロカルビル基、アルカリール基、アラルキル基、又はアリール基により置換されていてもよく、ここで「アルキル」若しくは「アルク (alk)」又は「ヒドロカルビル」は線状、分枝状又は環状であることができ、各基は30個以下の炭素原子、60個以下のハロゲン原子、並びに非過酸化物の酸素、N、及びSiから選ばれる4個以下のヘテロ原子を含み、前記非過酸化物の酸素、N、及びSiは結合してエーテル、アルコール、アルコキシ、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アミン、シアニド、酸無水物、有機ケイ素、オルガノシリコン、オキシシラン、アルコキシシラン等を含む官能基又は結合を形成することができる。

好ましい単環式モノオレフィンには、置換及び未置換シクロプロパン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン及びシクロオクテンが含まれる。好ましい多環式モノオレフィンには、置換及び未置換ノルボルネン並びにビスシクロ [2.2.2] -オクト-2-エンが含まれる。好ましい多環式ポリオレフィンには、置換及び未置換ノルボルナジエン並びにジシクロペンタジエンが含まれる。置換及び未置換ノルボルネン並びにジシクロペンタジエンの場合には、エンド/エキソ体、シン/アンチ体、又はこれらの異性体のい

かなるものの組み合わせも適する。適切なモノマーの他の例には、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、7-メチル-2-ノルボルネン、1-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボキサルデヒド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、ジエチル5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシレート、ジメチル5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシレート、5-ノルボルネン-2,3-無水ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2,2

ージメタノール、5-ノルボルネン-2-メタノール-5-ノルボルネン-2-オール、2-アセチル-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-イルアセテート、2-ベンゾイル-5-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-メタノールアクリレート、5-[2-(トリメチルシリル)エチル]-2-ノルボルネン、5-[2-(ペンタメチルジシロキシ)エチル]-2-ノルボルネン、5-クロロメチル-2-ノルボルネン、2,3-ジ(クロロメチル)-5-ノルボルネン、5-トリフルオロメチル-2-ノルボルネン、及び2,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-5-ノルボルネンが含まれる。他の適切なモノマーは米国特許第5,011,730号、同第4,994,535号、同第4,945,144号、同第4,943,621号、同第4,923,943号、同第4,923,936号及び同第4,250,063号に開示されている。アルケンのヒドロシリル化の発表されている方法(例えば、D.A. Armitage, "Organosilanes", Comprehensive Organometallic Chemistry, 第2巻、第117~120頁、Pergamon Press, Oxford (1982)を参照されたい)を使用し、白金含有触媒の存在下で5-ビニル-2-ノルボ

ルネンのトリメチルシラン又はペンタメチルジシロキサンとの反応によりそれぞれ調製される5-[2-(トリメチルシリル)エチル]-2-ノルボルネン及び5-[2-(ペンタメチルジシロキシ)エチル]-2-ノルボルネンを除き、これらの物質は全て市販入手可能であるか又は化学文献に記載されているように調製することができる。好ましくは、本発明の環状オレフィンの少なくとも1種は、多環式、特に置換若しくは未置換ノルボルネン又は置換若しくは未置換ジシクロペンタジエンである。

本発明において有用なアニオン重合するモノマーには、エポキシ環状アミド、イソブレン、スチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、ハロゲン化ジエン、上記の(メト)アクリレート、及びヘキサメチルシクロ(トリシロキサン)が含まれる。

配位重合するモノマーには、例えば、 α -オレフィン、特に $C_2 \sim C_{20}$ α -オレフィンが含まれる。

全てのモノマーが反応混合物に可溶性であり、一方、有効量の重合開始剤又は触媒は前述の重合条件下で反応混合物に可溶性であればよい。

遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーの重合は、典型的には、エネルギーにより活性化される開始剤により開始される。このエネルギーは熱又は光のいずれであってもよい。前記エネルギーが熱である場合には、開始剤は少なくとも15℃の分解温度を有することが好ましい。

モノマーが遊離基重合性エチレン性不飽和化合物である本発明において有用な一般的な熱開始剤には、2, 2'-アゾビス(メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、*t*-ブチルアゾ-2-シアノブタン、及び2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)のようなア

ゾ化合物；クメンヒドロペルオキシド及び*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；過酸化ジベンゾイル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ジラウリル、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、過酸化ジクミル、過酸化ジ(*t*-アミル)、及び過酸化ジ(*t*-ブチル)のような過酸化物；*t*-ブチルペルネオデカノエート、*t*-ブチルペルピバレート、*t*-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルマレエート及び*t*-ブチルペルアセテートのようなペルオキシエステル；ジ-*t*-ブチルペルオキシジカーボネート、ジ(*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジアセチルペルオキシジカーボネート、及びジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートのようなペルオキシジカーボネート；並びにチウラムジスルフィドのようなジスルフィドが含まれる。

モノマーが遊離基重合性エチレン性不飽和化合物である一般的な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルのようなベンゾインエーテル；アニソインメチルエーテル、アニソインエチルエーテル及びアニソインイソプロピルエーテルのような置換ベンゾインエーテル； α -ヒドロキシメチルベンゾインエチルエーテルのような置換アシロインエーテル；2, 2-ジエトキシアセトフェノン及び2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノ

ンのような置換アセトフェノン；ミクラー (Michler) ケトン及び4, 4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノンのようなベンゾフェノン及び置換ベンゾフェノン；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンのような置換 α -ケトール；2-ナフタレン-スルホンクロライドのような芳香族スルホンクロライド；1-フェニル-1, 1-プロパンジオン-2- (O-エトキシ-カルボニル)

オキシムのような光活性オキシム；チウラムジスルフィド及びジフェニルジスルフィドのようなジスルフィド；並びにチオール及びジチオカルバメートが含まれる。

モノマーがカチオン重合するものである場合に、有用な開始剤及び／又は触媒には、当該技術分野で公知のものが含まれる。一般的な例には、例えば、金属ハロゲン化物 ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, など) のようなプロトン性酸 (protic acid) 及びルイス酸； RA_2Cl , R_2AlCl 及び R_3Al (R はアルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である) のような有機金属化合物； $POCl_3$ 及び CrO_2Cl のようなオキシハロゲン化物が含まれる。

モノマーが、環の歪んだ非共役環状オレフィンである場合に、有用な触媒には、周期表第4～10族の遷移金属化合物及び錯体、特に、 Mo , W , Ru , Os , Ti , Re , 及び Ir の少なくとも1つを含むものが含まれる。特定の遷移金属含有種と組み合わせて助触媒を使用することができる。従来の触媒は、非遷移金属（すなわち、周期表第1～2族及び第12～14族）に結合した1個以上のアルキル基を有する化合物であることが必要であったが、最近の触媒はルイス酸、酸化剤、シラン、ヘテロ原子含有オレフィン、及びアルキンと共に使用することができる。公知の感気性 (air sensitive) 及び感水性触媒を使用できるが、空気及び湿分に安定なものが好ましい。空気及び湿分に安定な一成分型 (one-part) 及び二成分型 (two-part) 触媒が、前述の米国特許第5,296,566号の背景、要約、及び詳細な説明の項により詳細に記載されている。特に好ましい触媒には、上記のルイス酸、酸化剤などと組み合わせられてもよい $[(L)_2IrCl]_2$ (式中、 L はオレフィン又はルイス塩基供与体である)、 $(NBD)Mo(CO)_4$ (式

中、NBDはノルボルナ

ジエンである)、(NBD)W(CO)₆、Mo(CO)₆及びW(CO)₆が含まれる。

モノマーがアニオン重合するものである場合に、有用な開始剤及び触媒には、特にアルキル及びアリアルリチウム化合物(例えば、n-BuLi)、ナトリウムナフタリド及び金属アミドが含まれる。

モノマーが配位重合する場合に、有用な触媒には、当該技術分野で公知のメタロセン及びチーグラナーナッタ系(Ziegler-Natta system)が含まれる。

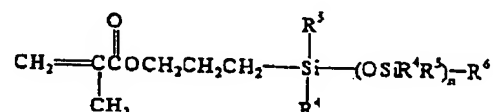
本発明の方法により製造されるポリマーは反応混合物に不溶性であるために、それを分散させるためには分散助剤(すなわち、安定剤)が必要である。しかしながら、分散助剤は初期反応混合物中に存在していなくてもよい。ポリマーが反応混合物に不溶性(すなわち、安定化が必要)になり始めたときに分散助剤が存在している限りにおいては、分散助剤を重合の開始直前に導入するか、又は後の反応の途中で導入することができる。

本発明において、重合性(すなわち、内部(internal)又は反応性)及び非重合性(すなわち、外部(external))の2つの型の分散助剤を使用することができる。外部分散助剤は、単独成分として反応混合物に加えられなくてはならない(すなわち、モノマーと重合しない)化合物である。内部安定剤は、生成するポリマー中に組み込むことができる(すなわち、モノマーと重合しうる)反応性種である。

本発明において有用な内部分散助剤には、1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート(FOA)、1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート(FOMA)、2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル(メト)アクリレー

ト(EtFOSE(m)A)、及び2-(N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル(メト)アクリレート(MeFOSE(m)A)のようなフルオロモノマー;フルオロマクロマー(すなわち、重合して低分子量になり、そ

して、例えばアクリレート又はビニル官能性部分により末端キャップ (endcap) されたか又はアクリレート又はビニル官能性部分に転化したF O A又はF O M Aのようなフルオロモノマー) ; アクリレート末端シロキサン (例えば、3-メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン) のようなシリコンモノマー; 並びに、式: $(OSiR^4R^5)$ により表される反復単位を有するシリコンマクロマー (すなわち、重合して低分子量になり、そして例えばアクリレート、アクリルアミド又はビニル官能性部分により末端キャップ (endcap) されたか又はアクリレート、アクリルアミド又はビニル官能性部分に転化したシリコンモノマー)、例えば、



(式中、nは1~1000、好ましくは1~100であり、 R^4 及び R^5 は独立に、H、アルキル基又はアリール基であり、そして R^6 はアルキル基である) が含まれる。

本発明の方法において有用な外部分散助剤には、ポリ (F O A) 及びポリ (F O M A) のようなフルオロポリマー; ポリ (フッ化エーテル) を含むフッ化エーテル組成物; 市販入手可能なポリシロキサン、例えばポリ (ジメチルシロキサン) ; 少なくとも1個のブロックがフルオロポリマー (例えば、ポリ (F O A-b-I O A)) であるか又は少なくとも1個のブロックがシリコンポリマーであ

るブロックコポリマー (例えば、Macromolecules, 3(1), 1-4(1970)を参照されたい) ; 少なくとも1種のフルオロモノマー又はシリコンモノマーのランダムコポリマー、例えば90:10ポリ (F O A-こ-I O A) ; 並びに、(1) 分散重合の反応混合物に不溶性のポリマー主鎖 (例えば、ポリスチレン、ポリ (メト) アクリレート、ポリ (メト) アクリルアミド等のような非フッ化又は非シリコンポリマー) を形成するモノマーがシリコンモノマー又はフルオロモノマーと共重合したか、(2) 少なくとも1個のSi-H官能基を有するオリゴマー又はポリマーが、例えばビニル基を有する炭化水素主鎖ポリマーと反応し、可溶性シ

ロキサングラフトを有する不溶性主鎖ポリマーを形成したか、又は(3)フルオロマクロマー又はシリコンマクロマーがモノマーと共重合して、そのホモポリマーが反応混合物に不溶性であるシリコン-又はフッ素-含有グラフトコポリマーが含まれる。

反応混合物に可溶性の常用の溶剤は、本発明の方法において補助溶剤として作用することができる。典型例には、テトラヒドロフラン、アルコール、液体アルカン、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、水、ケトン、及びエステルが含まれる。初期反応混合物中への1種以上の成分の溶解を助けるために補助溶剤を使用することができる。補助溶剤の量は、その後の重合が溶液重合として分類できる量を下回るように保たねばならない。

所望であれば、1種以上の種々の補助剤を反応混合物に加えることができる。補助剤の特に有用な種類の例には、得られるポリマーの凝集強さを高める架橋剤がある。典型的な架橋剤には、多官能性アクリレート、特に、例えば、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 8-オクタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレー

ト、グリセロールジアクリレート及びトリメチロールプロパントリアクリレートを含む $C_1 \sim C_8$ アルキルジ-及びトリ-アクリレート；メチレン-ビスアクリルアミド及びN, N'-ビス-1, 2-プロピレンテレフタルアミドのようなビスアミド；ジビニルベンゼン；ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、並びに連鎖(linked) (置換されていてもよい) ノルボルネン、ジシクロペンタジエン及びノルボルナジエンのような環の歪んだポリオレフィン；ベンズアルデヒド及びアセトアルデヒドのようなアルデヒド；アントラキノン、置換アントラキノン、及び、例えばアクリロキシベンゾフェノンを含む種々のベンゾフェノン型化合物；水素抽出を通じて作用する種々の過酸化物又は他の重合開始剤(例えば、過酸化水素)；並びに、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジンのような特定の発色団置換ビニルハロメチル-s-トリアジンが含まれる。

他の有用な補助剤には、限定するわけではないが、連鎖移動剤、例えば、テト

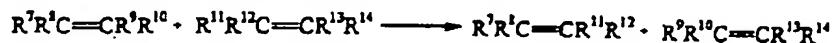
ラブロモメタン、2-メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、チオグリコール酸、N-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、チオフェノール、メルカプトプロピオン酸、アリルアルコール、及びアセトアルデヒド；熱及び/又は紫外線分解抑制剤、例えば、ヒンダードフェノール、ベンゾフェノン、シアノアクリレートエステル、共重合性紫外線吸収剤等；着色剤、染料及び顔料；難燃剤；帯電防止剤；充填剤、例えば、チタニア、シリカ、及び中実又は中空ガラス又は樹脂微小球；並びにカップリング剤、例えばシランが含まれる。潜在的に有用な補助剤の他の種類は、複素環式化合物のカチオン重合において連鎖延長剤、架橋剤及び連鎖移動剤として使用できるアルコール及びポリオール、特にエポキシドである。

本発明の方法により調製されるポリマーは、例えば、接着剤、制振材、成形用配合物、コーティング材料、及びクロマトグラフィー用充填材として使用することができる。基材の少なくとも1つの表面にコーティングされたこのようなポリマーの層を含む製品も本発明の範囲に含まれる。このような製品は、感圧接着剤、テープ、剥離ライナー、保護材又はコーティング、及び粘着防止材又は減磨材であることができる。

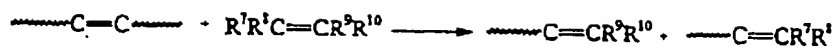
B. オレフィン複分解

本発明のオレフィン複分解は、1種以上のエチレン性不飽和アルキル、シクロアルキル、アリールアルキル、又はシクロアルキルアリール化合物を必要とする。1種の化合物のみが複分解反応にあずかる場合には、その化合物は一般に環の歪んだ環状オレフィンである。

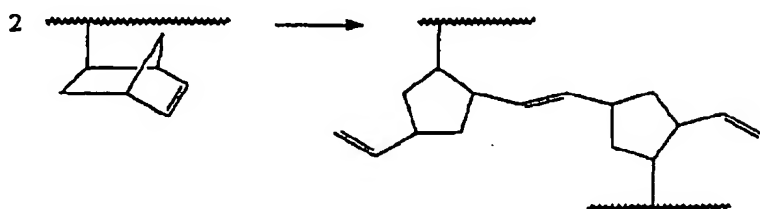
少なくとも5種の一般的な型の複分解反応が可能である。これらには、(1) オレフィン化合物同士の間での直接交換 (straight exchange) ；



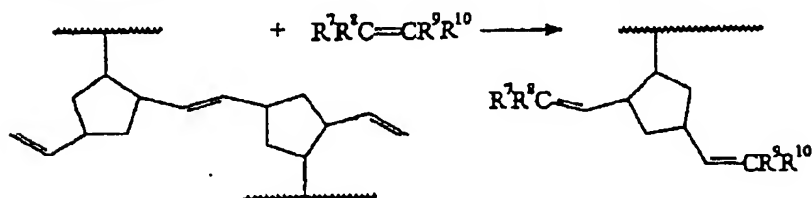
(2) 開環複分解重合（上記の分散型重合による、一方、乳化、懸濁、溶液及び沈殿重合は当該技術分野で公知の方法に従って実施できる）、(3) 不飽和ポリマーの解重合；



(4) 架橋反応、例えば、



及び (5) 解架橋反応 (decrosslinking reaction)、例えば、



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なっているとしてもよく、且つ、独立に飽和又は不飽和ヒドロカルビル基、アルカリール基、アラルキル基又はアリール基であり、ここで「アルキル」若しくは「アルク (alk)」又は「ヒドロカルビル」は線状、分枝状又は環状であり、各基は30個以下の炭素原子、60個以下のハロゲン原子、及び非過酸化物の酸素、N及びSiから選ばれる4個以下のヘテロ原子を含み、前記非過酸化物の酸素、N及びSiは結合してエーテル、アルコール、アルコキシ、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アミン、シアニド、酸無水物、有機ケイ素、オルガノシリコン、オキシシラン、アルコキシシラン等を含む官能基又は結合を形成することができる)。

本発明の複分解反応は、遷移金属を含む化合物により触媒される。前記遷移金属は、往々にしてMo、W、Ir、Ru又はReであるが、殆どの遷移金属が複分解反応に対して触媒的に活性であることが知られている。

遷移金属に結合することができる配位子は、単座配位及び多座配

位化合物（好ましくは約60個以下の炭素原子、並びに窒素、硫黄、非過酸化物の酸素、リン、ヒ素、セレン、アンチモン及びテルルから選ばれる10個以下のヘテロ原子を含む）により提供することができる。

適切な単座配位化合物又は基は、硫化炭素、セレン化炭素、テルル化炭素、エタノール、ブタノール及びフェノールのようなアルコール；テトラヒドロフランのようなエーテル；アンモニア、ホスフィン、トリメチルアミン、トリメチルホスフィン、トリフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、トリフェニルアルシン及びトリブチルホスファイトのようなVA族元素の化合物；フェニルイソニトリル及びブチルイソニトリルのようなイソニトリル；並びに、エチレン、アセチレン、プロピレン、メチルアセチレン、1-ブテン、2-ブテン、ジアセチレン、1, 2-ジメチルアセチレン、シクロブテン、ペンテン、ノルボルネン、シクロペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、1-オクテン、4-オクテン、3, 4-ジメチル-3-ヘキセン、1-デセン、及び1-ドデセンのようなオレフィン化合物が含まれる。

適切な多座配位化合物又は基の例には、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 2-ビス（ジフェニルアルシノ）エタン、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドリドトリピラゾリボレート、ブタジエン、ノルボルナジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、及び1, 4-シクロヘキサジエンが含まれる。

有用な配位子の更なる例には、置換及び未置換シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサメチルベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ア

ントラセン、ペリレン、クリセン、ピレン、トリフェニルメタン、並びに25個以下の環及び100個以下の炭素原子及び窒素、硫黄、非過酸化物の酸素、リン、ヒ素、セレン、ホウ素、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム及び錫から選ばれる10個以下のヘテロ原子を有する炭素環式及び複素環式芳香族配位子が含まれる。

配位子はポリマーの構成単位であることができ、例えば、ポリ（エチレンアミン）中の配位アミノ基；ポリ（4-ビニルフェニルジフェニルホスフィン）中の配位ホスフィノ基；ポリ（4-ビニルフェニルイソニトリル）中の配位イソニトリル基；ポリスチレン、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）、ポリ（スチレン-コ-メチルメタクリレート）、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリビニルカルバゾール及びポリメチルフェニルシロキサン中のフェニル基、並びにポリ（ビニルシクロペンタジエン）中のシクロペンタジエン基である。1,000,000以上の重量平均分子量を有するポリマーを使用することができる。ポリマー中に存在する配位基の5～50%が前記金属と錯体を形成していることが好ましい。

各配位子は、その配位子と前記金属原子との錯体形成を阻害しない基により置換されていてもよい。置換基の例は、その全てが好ましくは60個以下の炭素原子並びに窒素、硫黄、非過酸化物の酸素、リン、ヒ素、セレン、ホウ素、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、錫及びホウ素から選ばれる10個以下のヘテロ原子を有するものであって、メチル、エチル、ブチル、ドデシル、テトラコサニル、フェニル、ベンジル、アリル、ベンジリデン、エテニル、及びエチニルのようなヒドロカルビル基；メトキシ、ブトキシ、及びフェノキシのようなヒドロカルビルオキシ基；メチルメルカプト（チオメトキシ）及びフェニルメルカプト（チオフェノキシ）のようなヒドロカルビルメルカプト基；ペンタフルオロフェニル及び（ペ

ルフルオロオクチル）エチルのようなヒドロカルビルフルオロ化合物；メトキシカルボニル及びフェノキシカルボニルのようなヒドロカルビルオキシカルボニル；ホルミル、アセチル、及びベンゾイルのようなヒドロカルビルカルボニル；アセトキシ及びシクロヘキサンカルボニルオキシのようなヒドロカルビルカルボニルオキシ；ヒドロカルビルカルボナミド、例えば、アセトアミド、ベンズアミド；アゾ、ボリル；ハロ、例えば、クロロ、ヨード、ブロモ、及びフルオロ；ヒドロキシ；シアノ；ニトロ；ニトロソ、オキソ；ジメチルアミノ；ジフェニルホスフィノ、ジフェニルアルシノ；ジフェニルスチビン；トリメチルゲルマン；トリブチル錫；メチルセレン；エチルテルロ；及びトリメチルシロキシ；ベンゾ及び

シクロペンタのような縮合環；ナフト、インデン；等が含まれる。

遷移金属含有触媒は好ましくは有機金属錯体である。有用な有機金属錯体の例には、 $[(\text{シクロオクテン})_2\text{IrCl}]_2$, $\text{Mo}(\text{NBD})(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, (メシチレン) $\text{W}(\text{CO})_3$, $[(\text{シクロオクテン})\text{P}(\text{イソブチル})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9)\text{IrCl}]_2$, $[(\text{シクロオクテン})\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{IrCl}]_2$, $[(\text{シクロオクテン})\text{P}(\text{イソブチル})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{IrCl}]_2$, 及び $[(\text{シクロオクテン})\text{P}(\text{イソブチル})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{IrCl}]_2$ が含まれる（上記触媒の最後の4つは、シクロオクテン配位子の適切なホスフィン配位子との単純な置換により最初に示した触媒から調製することができる）。ホスフィン単位の一部としてのフッ素含有部分又は長鎖炭化水素の使用によって、例えば CO_2 のような特定の反応流体への溶解性を高めることを促進することができる。

遷移金属含有触媒は、重合性組成物の合計量の0.0001~10%（重量%）の量で存在することができる。触媒は好ましくは反応流体に少なくとも幾分可溶性である。

往々にして、助触媒の使用によって、触媒活性を高めることができる。このような助触媒は、遷移金属含有化合物の0.1~1000モル%の量で存在することができる。潜在的に有用な助触媒の一般的な例には、 CH_3AlCl_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{AlCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ のようなアルキルアルミニウム及びアルキル錫が含まれるが、当業者は多くの他の例を認識するであろう。

反応混合物に可溶性である常用の溶剤は、本発明の方法において補助溶剤として作用することができる。典型例には、テトラヒドロフラン、アルコール、液体アルカン、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、水、ケトン、及びエステルが含まれる。反応混合物への1種以上の成分の溶解性を高めることを促進することができる。

典型的な反応温度は、 -78°C ~ 400°C 、好ましくは 0°C ~ 300°C 、最も好ましく

は15℃～150℃である。

本発明のオレフィン複分解反応は、環境に優しく（すなわち、多くても微量の液体溶剤が廃棄される）、容易であり、速く、そして制御可能（すなわち、希釈によって反応速度を制御することができる）である。また、生成物からの反応物の分離は、生成物と反応物のどちらかが過圧反応媒体に可溶性であれば、迅速に達成できる。

以下の実施例により本発明の目的及び利点を更に説明する。これらの実施例に記載されている特定の材料及びそれらの量、並びに条件及び詳細は、本発明を不当に限定するために用いられるべきではない。

実施例

下記の全ての反応（実施例1からのジブロックコポリマーの合成以外）は、サファイア窓、磁気攪拌機及び場合に依じて過圧条件下で種々の材料を添加するための追加の圧力操作装置が装着されていてもよい10mlステンレススチールのビューセル（view cell）内で実施した（実施例16～18は、揺動機構により攪拌されるビューセルの無い110mlステンレススチールオートクレーブ内で実施した）。このセルは、発熱体又は循環油を含むコイルのいずれかによって外部から加熱した。温度は、温度調節器又は温度表示装置に接続された熱電対により監視した。

実施例1：ポリマー分散助剤の調製

A. ポリ（FOA-b-IOA）ジブロックコポリマー

ガラスフリントボトル（紫外線を透過する）に、10.0gのIOA（標準的な方法により調製）、1.2115gのベンジルN，N-ジエチル（ジチオカルバメート）、10mlの酢酸エチルを装入した。ボトルの内容物に窒素を約20分間通気した。ボトルを密閉し、ローラ上に置き、そして紫外線電球の約5cm下方で約44時間回転させた。ボトルの内容物を、約6gの酢酸エチルを蒸発させることにより濃縮し、そして濃縮物をメタノール中に沈殿させ、粘稠液体を得た。そこからメタノールをデカントし、そして粘稠液体を真空下で乾燥させる前にメタノールで洗浄し、そして秤量した（収量9.1156g、収率81.4%）。この粘稠液体は、2つのポリマー鎖端の一方にジカルバメートを有するポリ（IOA）であった。

もう一つのガラスフrintボトルに、前段落からの4.27 gのポリ (IOA)、24.2507 gのFOA (3M; St. Paul, MN)、及び17 gのFreon™ 113を装入した。内容物に窒素を通気した。ボトルを密閉し、そして紫外線電球の下方のローラ上に置いた。約15分間の照

射後、5 gの追加のFreon™ 113をボトルに装入した。ボトルを窒素でパージし、密閉し、そして再び紫外線電球の下方に置いた。合計して43時間の紫外線照射の後、重合混合物をFreon™ 113で稀釈し、そしてメタノール中に沈殿させた。透明白色の粘質ポリマーが沈殿した。このポリマー (すなわち、ポリ (FOA) -ポリ (IOA) ジブロックコポリマー) をメタノールで洗浄し、真空下で乾燥させ、そして秤量した (収量26.7355 g、収率93.7%)。

B. ポリ (FOA-*co*-IOA) ランダムコポリマー

10mlビューセルに、2.7011 gのFOA、0.3069 gのIOA、及び0.0124 gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を装入した。これに二酸化炭素を加える前に、窒素を使用してセルをパージした。内容物を62℃に加熱し、そして更に二酸化炭素を加えることにより圧力を約34.7MPa (5015psig) に調節した。おおよそこれらの条件下で重合を約20時間続けた。次いで、セルを放冷し、次いでそれから二酸化炭素を徐々に排気した。セルの内容物をFreon™ 113に溶かし、そしてメタノール中に沈殿させた。粘質ポリマーを採集し、メタノールで洗浄し、そして真空下で乾燥させた。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定した結果、このポリマーの重量平均分子量 (M_w) は245,000であった。

C. ポリ (FOA) ホモポリマー

10mlのセルに3.03 gのFOA及び0.0108 gのAIBNを装入した。これにCO₂を加える前に、窒素を使用してセルをパージした。内容物を60℃に加熱し、そして更にCO₂を加えることにより圧力を約34.6MPa (5000psig) に調節した。おおよそこれらの条件下で重合を約20時間続けた。次いで、セルを放冷し、次いでビューセルからCO₂を徐々に排気した。セルの内容物をFreon™ 113に溶かし、そしてメタノール中に沈殿させた。粘質ポリマーを採集し、メ

タノールで洗浄し、真空下で乾燥させ、そして秤量した（収率36.1%）。GPCにより測定した結果、このポリマーの M_w は213,000であった。

実施例2：分散助剤の不存在的下の CO_2 中でのIOA及びアクリル酸（AA）の共重合

10mlのビューセルに1.41gのIOA、0.09gのAA及び0.0150gのAIBNを装入した。これに CO_2 を加える前に、窒素を使用してセルをバージした。内容物を66℃に加熱し、そして更に CO_2 を加えることにより圧力を約35.2MPa (5090 psig) に調節した。内容物は、無色透明の均質溶液となった。

おおよそこれらの条件下で重合を行い、重合を外観により周期的に監視した（次の時間は、内容物が上記重合条件に達した時点を基準にしたものである）。約3時間後、内容物は依然として無色透明の均質溶液であった。約5時間後、微細な白色粒子のモルフォロジ（すなわち、コポリマー）が CO_2 濃度の高い連続相中に形成され始めた。約6時間後、粒子は凝集してビューセルのサファイア窓にフィルムを形成した。23時間後、コポリマーは凝集し、そしてビューセルの底に沈殿した。この系は、ビューセル底部のポリマー濃度の高い相及びポリマー濃度の高い相の上にある CO_2 濃度の高い相からなっていた。収率は84.6%であり、そしてこのポリマーの M_w は104,000であった。

この実験は、分散助剤の不存在的下の CO_2 中でIOA-AA系が分散ポリマーを生成しないことを示す。

実施例3：ジブロックコポリマー分散助剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

実施例1から得たジブロックコポリマー0.1500gも装入したことを除き、実施例2において使用したのと同じ成分を10mlビューセル

に装入した。これに CO_2 を加える前に、窒素を使用してセルをバージした。セルの内容物を66℃に加熱し、そして更に CO_2 を加えることにより圧力を約35.2MPa (5095 psig) に調節した。内容物は、透明な金色の均質溶液となった。

おおよそこれらの条件下で重合を行い、重合を外観により周期的に監視した（次の時間は、内容物が上記重合条件に達した時点を基準にしたものである）。約4.5時間後、内容物はわずかに濁っていた。約7.5時間後、IOA-AAコポリマ

ーが、CO₂濃度の高い連続相から相分離した。コポリマーは、CO₂濃度の高い連続相中に均一に分配された微細な白色粒子として分散していた。23時間後、このコポリマーはCO₂濃度の高い連続相中に均一に微細な白色粒子として分散したままであった。

セルは、インラインニードル弁を有する0.0625インチ高圧管に連結された出口を有していた。弁を急に開くことにより、コポリマーを容器内に噴霧させた。セル内の圧力が約20.8MPa (3000psig) に降下したときに弁を閉じた。セルの底に向かって微細な白色粒子が沈殿し始めた。CO₂によりセルを約34.6MPa (5000psig) に再加圧することによって、粒子はセル全体にわたって均一に再分散した。収率は83.4%であり、そしてこのポリマーのM_wは131,000であった。

実施例4：ランダムコポリマー分散助剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

実施例1から得たランダムコポリマー0.1503gも装入したことを除き、実施例2において使用したのと同じ成分を10mlビューセルに装入した。これにCO₂を加える前に、窒素を使用してセルをパージした。セルの内容物を66℃に加熱し、そして更にCO₂を加えることにより圧力を約34.9MPa (5050psig) に調節した。内容物は、

無色透明の均質溶液となった。

重合を外観により周期的に監視した（次の時間は、内容物が上記重合条件に達した時点を基準にしたものである）。約1.5時間後、内容物は依然として無色透明且つ均一であった。約5.5時間後、IOA-AAコポリマーが、CO₂濃度の高い連続相から相分離した。コポリマーは、CO₂濃度の高い連続相中に均一に分配された微細な白色粒子として分散していた。24時間後、このコポリマーはCO₂濃度の高い連続相中に均一に微細な白色粒子として分散したままであった。

セルの内容物を実施例3におけるように噴霧させ、同様な結果を得た。収率は82.0%であり、そしてこのポリマーのM_wは152,000であった。

実施例5：ポリ(FOA)分散助剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

実施例1から得たポリ(FOA) 0.0469gも装入したことを除き、実施例2において使用したのと同じ成分を10mlビューセルに装入した。これにCO₂を加え

る前に、窒素を使用してセルをパージした。セルの内容物を65℃に加熱し、そして更にCO₂を加えることにより圧力を約33.5MPa (4850psig) に調節した。内容物は、無色透明の均質溶液となった。おおよそこれらの条件下で重合を行った。

重合を外観により周期的に監視した（次の時間は、内容物が上記重合条件に達した時点を基準にしたものである）。約2時間後、混合物は依然として無色透明且つ均一であった。約8時間後、IOA-AAコポリマーが、CO₂濃度の高い連続相から相分離した。コポリマーは、CO₂濃度の高い連続相中に均一に分配された微細な白色粒子として分散していた。20.5時間後、このコポリマーはCO

2濃度の高い連続相中に均一に微細な白色粒子として分散したままであった。

セルの内容物を実施例3におけるように噴霧させようとしたが、噴霧は前述のものほど有効でなかった。噴霧行程の間、分散液は不安定になり、粒子は凝集し、そしてサファイア窓にポリマーフィルムが成長し始めた（ポリ(FOA)は噴霧作業の間にセルから除去されることが好ましい。このことは、ポリマー粒子の表面に界面活性剤又は分散助剤を有しないポリマー粒子が望ましい場合に適用される。）。収率は84.5%であり、そしてこのポリマーのM_wは127,000であった。
実施例6：フッ化ポリ（テトラメチレンオキシド）分散助剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

10ml高圧反応セルに、1.41gのIOA、0.09gのAA、0.0150gのAIBN、及び0.15gのフッ化ポリ（テトラメチレンオキシド）を装入した。このセルを窒素で約5分間パージした。次いで、CO₂により17.3MPa (2500psig) に加圧し、そして温度を65℃に上昇させた。次いで、更にCO₂を加えることによりセルの圧力を約34.6MPa (5000psig) に上昇させた。これらの条件下で約2.5時間後、セル全体が乳白色の分散液で満たされたようであった。この分散液は3時間以上保たれた。反応を鎮め、そして圧力を開放した。固形ポリマーを取り出し、そして真空オープン内で弱加熱で乾燥させた。収率は64%であり、そしてこのポリマーのM_wは372,000であった。

実施例7：ジブロックコポリマー分散助剤及び光開始剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

2基のSyIvania™ 15ワットBL型暗光蛍光バルブから約5 cmの位置に配置された反応セルに、1.5 gのIOAとAAの94:6混合物

、0.15 gの実施例1から得たジブロックコポリマー、及び0.015のEsacure™ KB-1光開始剤 (Ciba-Geigy Corp.; Ardsley, NY) を装入した。セルを65℃にし、そしてCO₂により34.6MPa (5000psig) に加圧すると、内容物は無色透明になった。次いで、光分解を開始させた。それから約2時間後、内容物は白濁した分散液であった。内容物を照射下で約21時間攪拌すると、分散相は不透明度が増し、そして分散相の上方から薄い透明な層が分離した。しかしながら、セルの攪拌を増加させると、一つの本質的に分散した相が得られた。圧力を約17MPa (2500psig) 以下に下げると、相分離が起こった (すなわち、白濁した分散相の上方に低密度のほぼ透明な相が生成)。圧力を約22MPa (3300psig) 以上に上げると、再び単一の濁った分散相が形成された。

約1.25 gの物質が回収された。ポリマーのM_wは104,000であった。

実施例8：分散助剤の存在下でのCO₂中でのn-ブチルメタクリレートの重合
10ml反応セルに、1.50 gのn-ブチルメタクリレート及び0.0150 gのAIBNを装入した。このセルを窒素でバージし、その後、その中にCO₂を加えた。セル内容物を66℃に加熱し、そして更に追加のCO₂を加えることによりセルの圧力を約35.4MPa (5125psig) に上昇させた。内容物は無色透明の均質溶液となった。おおよそ上記反応条件で重合を続けた。5時間後、ポリ (ブチルメタクリレート) が前記溶液から相分離し (透明黄褐色の粘性流体として)、そしてセルの底に沈殿していた。16時間後、粘性流体の体積がわずかに増加していた。実施例3におけるようにセルの内容物の噴霧を試みたが、セルからは液体 (主にモノマー) のみを取り出された。収率は67%であり、そしてこのポリマーのM_wは24,600であった。

この実験は、n-ブチルメタクリレートは分散助剤の存在しないCO₂中で分散ポリマーを生成しないことを示す。

実施例9：ポリ (FOA) 分散助剤の存在下でのCO₂中でのn-ブチルメタク

リレーの重合

0.1500 g の実施例 1 から得たポリ (F O A) も装入したことを除き、実施例 8 におけるのと同じ成分を反応セルに装入した。二酸化炭素を装入する前に、このセルを窒素でパージした。内容物を 66℃ に加熱し、そして更に CO_2 を加えることによりセルの圧力を約 34.9 MPa (5060 psig) に上昇させた。内容物は無色透明の均質溶液となった。おおよそ上記反応条件で重合を続けた。

重合を外観により周期的に監視した (次の時間は、内容物が上記重合条件に達した時点を基準にしたものである)。約 4 時間後、ポリ (ブチルメタクリレート) が CO_2 濃度の高い連続相から相分離した。ポリ (ブチルメタクリレート) は、 CO_2 濃度の高い連続相中に均一に分配された微細な灰色がかった白色粒子として分散していた。約 7 時間後、ポリ (ブチルメタクリレート) は CO_2 濃度の高い連続相中に均一に微細な灰色がかった白色粒子として分散したままであった。セルの内容物を実施例 3 におけるように噴霧させようとしたが、セルからは殆ど液体 (すなわち、主にモノマー) が取り出された。収率は 37.9% であり、そしてこのポリマーの MW は 21,000 であった。

実施例 10: ジブロックコポリマー分散助剤の存在下でのノルボルナジエンのカチオン重合

セルに、0.15 g の実施例 1 からのジブロックコポリマー、及び 40℃ 及び 34.6 MPa (5000 psig) で CO_2 中に 10 重量% 以上溶解する $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 開始剤 0.2 ml を装入した。セルを 40℃ にし、そして CO_2 を加えることによりセルの圧力を約 34.6 MPa (5000 psig) に上

昇させた。反応物は濁った淡茶褐色の外観を有していた。約 1.66 g のノルボルナジエン (NBD) をセル内に注入した。セルの内容物は、不透明な栗色の「砂状」の外観を有していた。次いで反応物を 22 時間攪拌した。その後、圧力を約 13.2 MPa (1900 psig) に下げると、分散していた栗色の粒子は沈殿した。その後、圧力を約 17.3 MPa (2500 psig) に上げると、この物質は再分散した。収量は 1.20 g であった。

実施例 11: ジブロックコポリマー分散助剤の存在下でのノルボルネンの開環複分

解重合 (ROMP)

セルに、1.5 g のノルボルネン (NBE)、0.15 g の実施例 1 からのジブロックコポリマー、及び 0.015 g の $\text{Mo}(\text{NBD})_4(\text{CO})_4$ 触媒を装入した。セルを急速に 40℃ にし、そして CO_2 によりセルの圧力を約 34.6 MPa (5000 psig) に上昇させた。セルの内容物の淡茶褐色は、触媒の少なくともあるものが可溶性であることを示す (触媒のあるものは、貯蔵の際のその分解によって可溶性でない)。数時間後、反応生成物はよく分散した。触媒の不溶性部分が依然として目に見えた。22 時間後、圧力を約 8.4 MPa (1200 psig) に下げると、この圧力でセル上部の 4 分の 1 が無色になり、そして光学的に透明になった。セルの底部のより密度の高い部分は不透明の灰色がかった白色又は淡茶褐色であり、そして灰色がかった白色の粒子が懸濁しているのが見えた。圧力を約 16.6 MPa (2400 psig) に上げると、セルは元の分散した外観に戻った。圧力を約 9.1 MPa (1300 psig) に下げると、8.4 MPa (1200 psig) においてより高密度の層に場合のようにセル全体が見えた。収量は 0.30 g であった。

実施例 12: 内部分散助剤としての FOA の存在下での IOA 及び AA の共重合

A. 高 FOA 濃度及びセル装入量

セルに、1.0 g の IOA と AA の 94:6 混合物、1.0 g の FOA 内部分散助剤、及び 0.020 g の AIBN 開始剤を装入した。反応器を 65℃ にし、そして CO_2 により加圧することにより圧力を約 34.6 MPa (5000 psig) に上昇させた。反応器の内容物は最初は無色透明であった。2 時間後、反応物は透明且つ白濁していた。反応物を 22 時間攪拌すると、その時点で反応物は、微量の白色沈殿物が形成され始めたばかりで非常に濁っていた。圧力を幾分下げると、沈殿物が溶液から析出し始めた。圧力を 20.8 MPa (3000 psig) に下げたときに、微細な白色沈殿物がセルの底に沈殿し、その上に濁った分散相が存在していた。圧力を 34.6 MPa (5000 psig) に上げると、再び濁った分散相が形成された。圧力を 10.4 MPa (1500 psig) に下げると、前述のように微細な白色沈殿物が形成されたが、沈殿物の上方の流体は、この圧力において、20.8 MPa (3000 psig) において見られた白濁した分散液というよりはむしろ光学的に無色透明であった。集められた物質の量は 1.25 g で

あった。ポリマーの M_w は496,000であった。

B. 低FOA濃度及びセル装入量

セルに、1.13 gのIOAとAAの94:6混合物、0.38 gのFOA内部分散助剤、及び0.015 gのAIBN開始剤を装入した。反応器を65℃にし、そしてCO₂により加圧することにより圧力を約34.6MPa (5000psig) に上昇させた。反応器の内容物は最初は無色透明であった。3時間後、内容物は無色透明のままであった。反応物を22時間攪拌すると、その時点で反応物は少量の白色沈殿物によって不透明且つ濁っていた。圧力をわずかに下げると、即座に沈殿物が溶液から析出し始め、窓にすじをつけた。圧力を20.8MPa (3000psig) に下げると、微細な白色沈殿物がセルの底に沈殿し、セルのサファイア窓にすじをつけ、そして沈殿物の上方には濁った分散相が形

成された。この圧力を数分間保つことによって、窓の白色のすじは透明になった。更に圧力を10.4MPa (1500psig) に下げると、沈殿物が凝集したように見え、窓はすじがついたままであったが無色であり、そして流体相は無色透明であった。圧力を34.6MPa (5000psig) に上げると、最初はセル内容物の外観は変化しないように見られたが、15分間攪拌した後、若干のポリマーが再分散した（すなわち、セルは濁った）。この圧力で30分間攪拌した後、殆どのポリマーが再分散したようであったが、圧力を下げる前の元の分散のレベルに一致しなかった。集められた物質の量は0.55 gであった。

実施例13：内部分散助剤としてのMeFOSEAの存在下でのオクタデシルメタクリレート (ODMA) の重合

A. 70℃での高モノマー濃度

10ml反応セルに、1.95 gのMeFOSEA (3 M)、1.05 gのODMA、及び0.0103 gのAIBNを装入した。次いで、セルに13.2MPa (1900psig) になるまでCO₂を充填し、そして温度を70℃に上昇させた。更にCO₂を加えることにより圧力を約35.3MPa (5100psig) に調節した。反応混合物は5時間以上にわたって透明且つ均質であった。これらの条件で11時間後、セル内容物は黒色且つ不透明であった。セルを冷却し、そしてポリマーを回収した（収率13%）。ポリマー

の M_w は46,000であった。

B. 60℃での低モノマー濃度

セルに、0.7 gのODMA、1.3 gのMeFOSEA、25mgのAIBN、及び0.2mlのテトラヒドロフランを装入した。セルの温度を60℃に上昇させ、そして圧力を34.6MPa (5000psig) にし、この時点で透明な均質反応混合物が観察された。21時間後、この系は全体的に暗色且つ不均質になり、セルの下方の8分の1は白色でありそして上方の8分の7は暗色であった。冷却及びベントの際に、セ

ルからFreon™ 113に溶かし、そしてメタノール中での沈殿によりポリマー生成物を得た。ポリマーを濾過により集め、そして真空中で乾燥させた（収率81%）。NMRによる分析によって、ポリマーの組成は、67:33(w/w)MeFOSEA : ODMAであることが示された。ポリマーの重量平均分子量は56,000であった。
実施例14：内部分散助剤としてのシリコンモノマーの存在下でのMMA及びIOAの共重合

10ml反応セルに、1.06 gの3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン（Silar Laboratories, Inc.）、0.78 gのメチルメタクリレート、0.16 gのIOA、及び0.010 gのジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート（Akzo Chemical Co.; Dobbs Ferry, NY）を装入した。このセルを窒素で約10分間パージした。このセルにCO₂を充填し、そして60℃に加熱した。追加のCO₂により約34.6MPa (5010psig) に加圧した。初期反応混合物は透明且つ均質であった。17時間後、この系は黒色且つ不透明であった。その後、反応混合物を冷却し、そして周囲条件にベントした。回収された収量は、装入したモノマーの重量に基づいて42重量%であった。

実施例15：シリコンマクロマー分散助剤の存在下でのIOA及びAAの共重合

10ml反応セルに、1.41 gのIOA、0.09 gのAA、0.0150 gのAIBN、及び0.60 gの分散助剤としてのメタクリロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン（3M）を装入した。このセルを窒素で約5分間パージした。このセルにCO₂を17.3MPa (2500psig) になるまで充填し、そして温度を60℃に上げた。追加のCO₂を加えることにより圧力を約34.6MPa (5000psig) に調節した。初期反応混

合物は光学的に透明であった。これらの条件下で約1.5時間後、

セル全体が乳白色の分散液で満たされた。約2.5時間後、ポリマーが凝集し始め、そしてセルの底に沈殿した。セルを冷却し、そして圧力を開放するためにベントした。固形ポリマーを取り出し、そして真空オープン内で弱加熱で乾燥させた。収率は40%であった。重量平均分子量は262,000であった。

実施例16: NBEの複分解重合

10ml反応セルに、4.01 gのノルボルネン (NBE)、0.10 gの $\text{Mo}(\text{NBD})(\text{CO})_4$ 触媒、及び攪拌用の3個のステンレススチール球を装入した。窒素でパージ後、セルを CO_2 で41.3MPa (6000psig) になるまで加圧し、そして50℃に加熱した。

15時間の攪拌後、反応器の内容物をドライアイストラップ中にベントした。 $\delta = 5.2 \sim 5.4\text{ppm}$ にプロトンNMRシグナルを有する微量のポリマーを検出したが、回収された物質の大部分は未反応モノマーであった。

実施例17: NBEの複分解重合

4.49 gのNBE、及びLandon等によるJ. Am. Chem. Soc., 第107巻、第6739~6740頁 (1985) の記載に従って調製された0.105 gの $\text{W}(\text{=C=CHPh})(\text{CO})_5$ 触媒を使用して実施例16の重合を実施した。

30.3MPa (4400psig) の CO_2 圧力下50℃で攪拌した後、3.0 gの生成物を得た。GPC分析によって、表1に示されるように並数を2つもつ分子量分布が示された。

表 1

フラクシオン	M_w	M_n	M_w / M_n	全体の%
高	8.48×10^5	7.46×10^5	1.14	8
低	7.01×10^5	2.51×10^5	2.8	92

実施例18: NBEの複分解重合に及ぼす圧力の影響

27.6MPa (4000psig) 及び68.9MPa (10,000psig) の CO_2 圧力下、それぞれ50℃で4.0 gのNBE及び0.10 gの $[\text{Ir}(\text{シクロオクテン})_2\text{Cl}]_2$ 触媒 (Aldrich

ch) を使用して実施例16の重合を実施した。得られたポリマーの分子量分布を表2に示す。

表 2

圧力 (MPa)	M_w	M_n	M_w / M_n
27.6	4.55×10^5	1.45×10^4	31.3
68.9	1.68×10^5	5.67×10^3	29.6

実施例19：NBEの複分解重合及びエチレンによる解重合

34.4MPa (5000psig) のCO₂圧力下50℃で2.0gのNBE及び10mgの[Ir(シクロオクテン)₂Cl]₂触媒を使用して実施例16に記載のようにNBEポリマーを調製した。反応の最初の30分間以内に、最初は透明であった溶液から目に見える黄色沈殿物が観察された。18時間後、セルをベントし、そして固形ポリマーの少量のアリコートを得、そしてその M_w は 1.80×10^5 (GPC) であることがわかった。残りの黄色固形ポリマーを追加の10mgの触媒で処理し、そしてセルを密閉し、次いでC₂H₄で31MPa (4500psig) に加圧した。50℃で24時間攪拌後、この固形ポリマーに目に見える変化は起こらなかった。しかしながら固形物のGPC分析によって、若干の解重合が起こったことを示す 8.08×10^4 の M_w が示された。

実施例20：エタン中でのNBEの複分解重合

11.7MPa (1700psig) のエタン圧力下45℃で1.1gのNBE及び10mgの[Ir(シクロオクテン)₂Cl]₂触媒を使用して実施例16に記載のようにNBEポリマーを調製した。10分間以内に白色のポリマーがセル内に見えた。加圧下で88時間加熱及び攪拌した後、セルをベントし、 $M_w = 4.05 \times 10^4$ 及び $M_n = 4.02 \times 10^3$ ($M_w / M_n = 10.1$) のポリマーを得た。

実施例21：閉環複分解反応

20.7MPa (1700psig) のCO₂圧力下40℃で、10ml反応セルに0.5gのN,N-ジアリルトリフルオロアセトアミド(トリフルオロアセトアミドの塩化アリルとの連続N-アルキル化の標準的な方法により調製) 及び0.04gの[Ir(シクロ

オクテン) $2C1$] 2 触媒を装入した。

18時間攪拌後、セルをベントし、そして約0.5 gの生成物を得た。ガスクロマトグラフィーによって、この物質は約8%の収率で所望のN-トリフルオロアセチルピロリンであることが示された。

本発明の範囲及び真意から逸脱することなく種々の改良及び変更が当業者によって明らかになるであろう。本発明は、ここに記載した例示的態様に不当に限定されるべきでない。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年7月29日

【補正内容】

請求の範囲（請求の範囲翻訳文第42頁～第45頁）

請求の範囲

1. ポリマーを製造する方法であって、

a) 1) (A) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体であって、二酸化炭素、ヒドロフルオロカーボン、ペルフルオロカーボン、又はこれらのいずれかの混合物、

(B) 連鎖重合により重合する少なくとも1種のモノマー、及び

(C) 有効量の少なくとも1種の重合開始剤及び触媒、

を含む均質反応混合物；及び

2) 前記少なくとも1種のモノマーから形成されるポリマーのための分散助剤；

を含む重合系を提供する工程；並びに

b) 前記少なくとも1種のモノマーを重合させて前記反応混合物に不溶性である前記ポリマーを形成させる工程であって、前記分散助剤が前記ポリマーの動力学的に安定な分散液を前記重合系において形成させる工程；

を含む方法。

2. 前記流体が二酸化炭素である請求項1記載の方法。

3. 前記流体がC₁～C₃ヒドロフルオロカーボンである請求項1記載の方法。

4. 前記ヒドロフルオロカーボンが、トリフルオロメタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、及び1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパンからなる群より選ばれる、請求項3記載の方法。

5. 前記少なくとも1種のモノマーが遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーである請求項1記載の方法。

6. 前記遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーが、(メト) アクリル酸、アルキル (メト) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メト) アクリレート、ポリ (メト) アクリレート、マクロマー (メト) アクリレート、及び (メト) アクリレートの窒素誘導体からなる群より選ばれる、請求項5記載の方法。

7. 前記遊離基重合性エチレン性不飽和モノマーが、メチル置換マレオニトリル、N-ビニルラクタム、カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニルエーテル、環状エチレン性不飽和無水カルボン酸、並びに置換及び未置換スチレンからなる群より選ばれる、請求項5記載の方法。

8. 前記少なくとも1種のモノマーがカチオン重合する請求項1記載の方法。

9. 前記カチオン重合性モノマーが、芳香族アルケン、共役及び非共役ポリエン、1, 1-ジアルキル置換アルケン、ビニルエーテル及びスルフィド、N-ビニルアミン、並びに複素環式化合物からなる群より選ばれる、請求項8記載の方法。

10. 前記少なくとも1種のモノマーが、環の歪んだ非共役環状オレフィンである、請求項1記載の方法。

11. 前記少なくとも1種のモノマーがアニオン重合する請求項1記載の方法。

12. 前記少なくとも1種のアニオン重合性モノマーが、エポキシ、環状アミド、イソブレン、スチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、ハロゲン化ジエン、(メト) アクリレート、及びヘキサメチルシクロ (トリシロキサン) からなる群より選ばれる、請求項11記載

の方法。

13. 前記少なくとも1種のモノマーが配位重合する請求項1記載の方法。

14. 前記モノマーが α -オレフィンである請求項13記載の方法。

15. 前記分散助剤が、前記少なくとも1種のモノマーが重合し始めた後に前記重合系に加えられる、請求項1記載の方法。

16. 前記分散助剤が前記少なくとも1種のモノマーと重合可能でない請求項1記載の方法。

17. 前記非重合性分散助剤が、フルオロポリマー、フッ化エーテル組成物、ポリシロキサン、少なくとも1個のブロックがフルオロポリマー又はシリコンポリマーであるブロックコポリマー、少なくとも1種のフルオロモノマー又はシリコンモノマーのランダムコポリマー、シリコン又はフッ素含有グラフトコポリマーからなる群より選ばれる、請求項16記載の方法。

18. 前記分散助剤が前記少なくとも1種のモノマーと重合可能である請求項1記載の方法。

19. 前記重合性分散助剤が、フルオロモノマー、フルオロマクロマー、シリコンモノマー、及びシリコンマクロマーからなる群より選ばれる、請求項18記載の方法。

20. 前記均質反応混合物が補助溶剤を更に含む請求項1記載の方法。

21. 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体であって、二酸化炭素、ヒドロフルオロカーボン、ペルフルオロカーボン、又はこれらのいずれかの混合物；ポリマー；及び前記ポリマーのための分散助剤を含む動力学的に安定な分散液であって、以下の工程：

a) 1) (A) 大気圧よりも高い液体又は超臨界流体であるような圧力に保たれた標準温度及び圧力で気体である少なくとも1種の流体であって、二酸化炭素、ヒドロフルオロカーボン、ペルフルオロカーボン、又はこれらのいずれかの混合物、

(B) 連鎖重合により重合する少なくとも1種のモノマー、及び

(C) 有効量の少なくとも1種の重合開始剤及び触媒、
を含む均質反応混合物；及び

2) 前記少なくとも1種のモノマーから形成されるポリマーのための分散助剤；

を含む重合系を提供する工程；並びに

b) 前記少なくとも1種のモノマーを重合させて前記反応混合物に不溶性である前記ポリマーを形成させる工程であって、前記分散助剤が前記ポリマーの動力

学的に安定な分散液を前記重合系において形成させる工程；
を含んでなる方法に従って調製される分散液。

22. 前記流体が二酸化炭素である請求項21記載の分散液。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/08 C08G61/08 C08F291/00 C08F290/00		International Application No. PCT/US 95/08559
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 312 882 (DESIMONE ET AL.) 17 May 1994 cited in the application see claims; examples	1,2,5-7, 16,17, 20-22
X	EP,A,0 290 195 (MOBIL OIL CORP.) 9 November 1988 see claims 1,5-8; example 1	1,5,7,9, 11,12, 16,20
X	WO,A,93 20116 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 14 October 1993 cited in the application see claims 1,3,7,8,15,37; example 26	1,6,18, 19
X	US,A,3 265 678 (J.L. HECHT) 9 August 1966 see claims; examples	1,18,19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 September 1995		Date of mailing of the international search report 09. 10. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/US 95/08559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5312882	17-05-94	AU-B- 7370794	28-02-95
		WO-A- 9504085	09-02-95
		US-A- 5382623	17-01-95
EP-A-290195	09-11-88	AU-B- 616177	24-10-91
		AU-B- 1533488	03-11-88
		DE-A- 3876848	04-02-93
		JP-A- 63308009	15-12-88
		US-A- 5270395	14-12-93
WO-A-9320116	14-10-93	AU-B- 3776393	08-11-93
		EP-A- 0638095	15-02-95
		JP-T- 7505429	15-06-95
US-A-3265678	09-08-66	DE-B- 1187798	
		FR-A- 1327361	30-08-63
		GB-A- 941106	
		LU-A- 41730	17-11-62
		NL-A- 278592	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 20/10		7824-4J	C 0 8 F 20/10
22/04		7824-4J	22/04
22/30		7824-4J	22/30
26/02		7824-4J	26/02
26/06		7824-4J	26/06
290/00		8118-4J	290/00
291/00		7537-4J	291/00
C 0 8 G 61/08		9042-4J	C 0 8 G 61/08

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG), AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C H, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, M N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN

(72)発明者 エルスバーンド, シェリル エル. センジャー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)

(72)発明者 ゴズム, ジョン イー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)